

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-296044

(43)Date of publication of application : 18.11.1997

(51)Int.Cl.

C08G 77/12

C07F 7/21

C08G 77/04

(21)Application number : 09-052662

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL

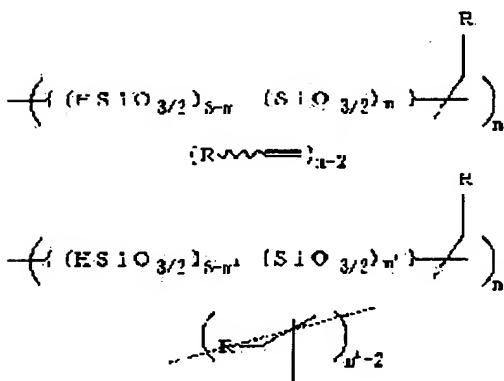
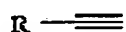
(22)Date of filing : 07.03.1997

(72)Inventor : KOBAYASHI TOSHIKI
HAYASHI TERUYUKI
TANAKA MASATO

(30)Priority

Priority number : 08 80841 Priority date : 08.03.1996 Priority country : JP

(54) NEW SILSESQUIOXANE-CONTAINING POLYMER, ITS PRODUCTION AND HEAT-RESISTANT MATERIAL



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a silsesquioxane-containing polymer having a pentacyclo[9.5.1.13,9.15,15.1.7,13]octasiloxane skeleton represented by a specified formula and having excellent heat resistance.

SOLUTION: A cyclic polysiloxane compound represented by the formula: $(\text{HSiO}_{3/2})_8$ and an unsubstituted or mono-substituted acetylene represented by formula I (wherein R is H, a monovalent organic or organosilicon group) (e.g. phenylcetylene) in amounts to give a molar ratio of 2/1 to 1/4 are dissolved in a solvent (e.g. toluene). Next, a toluene solution of a platinum-containing catalyst (e.g. platinumdivinylsiloxane) is added to the above solution, and the resulting mixture is agitated at

II room temperature for a specified time to effect polymerization through hydrosilylation. After the reaction,

the formed polymer is withdrawn to obtain a silsesquioxane-containing polymer having a pentacyclo[9.5.1.13,9.15,15.17,13]octasiloxane skeleton represented by formula II (wherein m and m₁ are each 2, 3, 4 or 5; and n and n₁ is 0 or a positive integer) and having a degree of polymerization of about 5-20,000.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.1997
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 2884074
[Date of registration] 12.02.1999
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

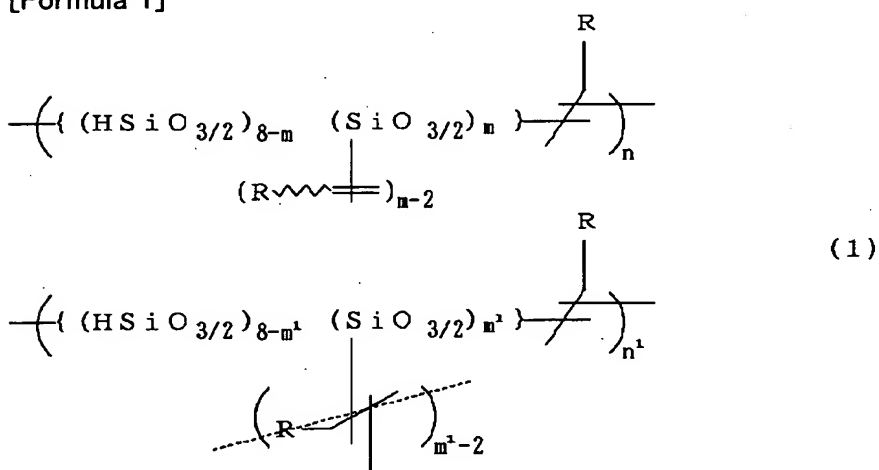
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula (1)

[Formula 1]



(R expresses among a formula the organic radical or the organic silicon radical of the monovalence which may have hydrogen and a substituent.) m and m¹ 2, 3, 4, or 5 n and n¹ -- zero or a positive integer -- at least one of them -- two or more integers -- expressing -- PENTA cyclo [9. expressed -- the ** silsesquioxane polymer which has 5.1.13, 9.15, 15.17, and 13] OKUTA siloxane frame.

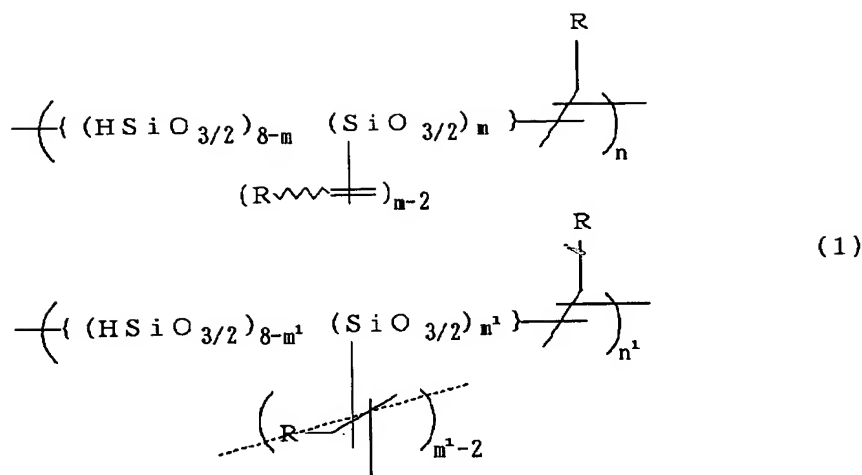
[Claim 2] PENTA cyclo [9.5.1.13, 9.15, 15.17, 13] OKUTA siloxane, and a general formula (2)

[Formula 2]



It is a general formula (1) according to being the mole ratio of 2:1-1:4 and carrying out the hydrosilylation polymerization of no permuting [which is expressed with (R expresses among a formula the organic radical or the organic silicon radical of the monovalence which may have hydrogen and a substituent)], or the mono-permutation acetylene under existence of a platinum content catalyst.

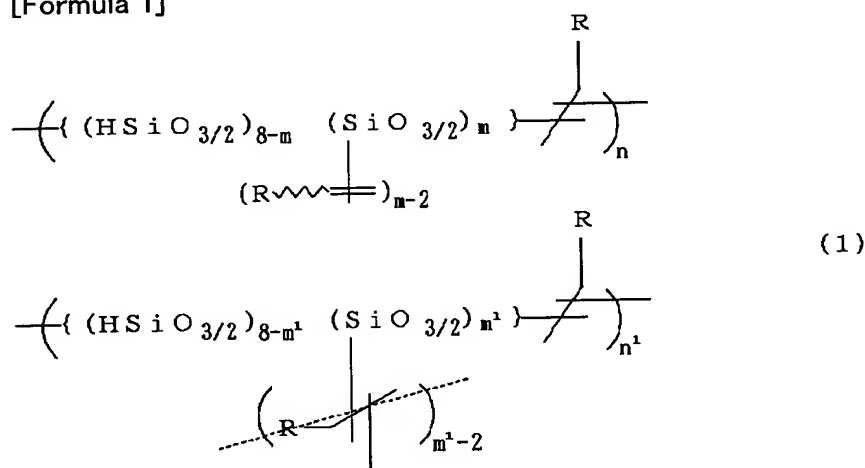
[Formula 1]



(R expresses among a formula the organic radical or the organic silicon radical of the monovalence which may have hydrogen and a substituent.) m and m¹ 2, 3, 4, or 5 n and n¹ -- zero or a positive integer -- at least one of them -- two or more integers -- expressing -- PENTA cyclo [9. expressed -- the manufacturing method of the ** silsesquioxane polymer which has 5.1.13, 9.15, 15.17, and 13] OKUTA siloxane frame.

[Claim 3] General formula (1)

[Formula 1]



(R expresses among a formula the organic radical or the organic silicon radical of the monovalence which may have hydrogen and a substituent.) m and m¹ 2, 3, 4, or 5 n and n¹ -- zero or a positive integer -- at least one of them -- two or more integers -- expressing -- PENTA cyclo [9. expressed -- the heat-resistant material which consists of a ** silsesquioxane polymer which has 5.1.13, 9.15, 15.17, and 13] OKUTA siloxane frame.

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the polymer from which many of association with which silicon is concerned serves as ** silicone resin of the silicone mold which is Si-O association also in a heat-resistant ** silicon polymer, its manufacturing method, and a heat-resistant material. It is the example of representation which is called silicone resin, and the ** silicone resin of a heat-resistant silicone mold is used for the binder of various kinds of coat formation ingredients or various powder, a sealing agent, electric insulation material, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since silicone resin is obtained by hydrolysis of the trichlorosilane of three functionality, and the tetra-chlorosilane of four functionality and became insolubility with advance of a reaction, the use had a limit naturally.

[0003] On the other hand, the ladder silicone which consists only of a monomer of three functionality has thermal resistance, very high dynamics reinforcement, etc. a top meltable to various kinds of solvents, and attracts attention. However, it is that the substituent of the last which remains on silicon is only changeable, and this thing cannot desire amelioration beyond it on structure.

[0004] On the other hand, the monomer of three functionality forms the octamer of a cube mold under specific conditions. If the remaining substituent on the silicon of this octakis (silsesquioxane) is made into the hydride radical of functionality, it is possible to make it react further. Moreover, the octamer of a cube mold with a hydroxy anion can be obtained also from the monomer of four functionality, and a silicic acid. It is possible to make this react with chlorosilane, or to change it into a hydronalium siloxy radical, and to also make it react further. Although the polymer connected with a hydrosilylation polymerization with diene etc. and condensation polymerization with 2 functionality silanes, such as dichlorosilane, is reported conventionally, all serve as an insoluble and infusible polymer.

[0005] Furthermore, since condensation is imperfect, the diol of silsesquioxane which has the form where the cube collapsed is known, and the polymer of fusibility is compounded by carrying out condensation to dichlorosilane. However, the substituent on silicon is limited to the thing of a cyclohexyl radical, and the silsesquioxane of this network is only a special example disadvantageous also in respect of thermal resistance.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Having the frame of octakis (silsesquioxane), without becoming insoluble like the above silicone resin and the silsesquioxane polymer known conventionally, this invention is meltable to a solvent and makes it the technical problem to

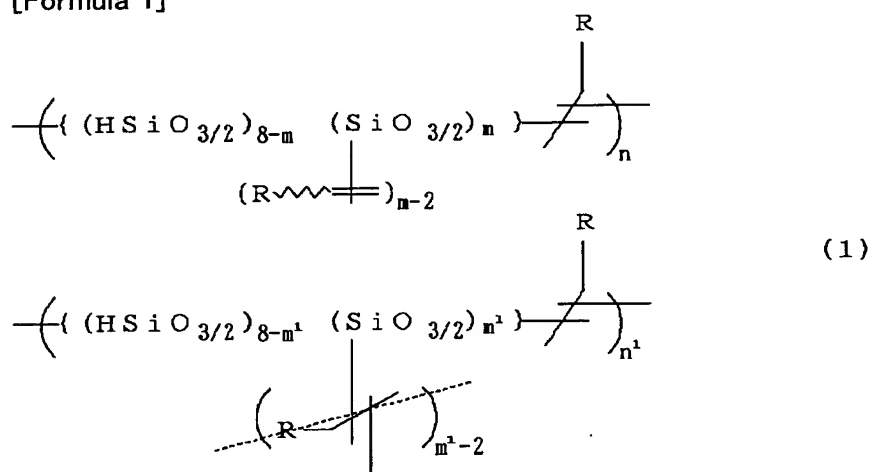
offer a heat-resistant high polymer moreover.

[0007]

[Means for Solving the Problem] Having silsesquioxane structure by carrying out the hydrosilylation polymerization of PENTA cyclo [9.5.1.13, 9.15, 15.17, 13] OKUTA siloxane (it only being hereafter written as PCOSI), no permuting, or the mono-permutation acetylene, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem, this invention persons were meltable to the solvent, and found out that a heat-resistant high ** silicon polymer was obtained. Based on this fact, it came to complete this invention.

[0008] That is, according to this invention, it is a general formula (1).

[Formula 1]

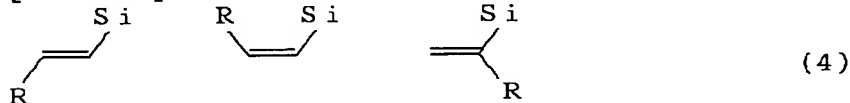


(R expresses among a formula the organic radical or the organic silicon radical of the monovalence which may have hydrogen and a substituent.) m and m¹ 2, 3, 4, or 5 n and n¹ -- zero or a positive integer -- at least one of them -- two or more integers -- expressing -- PENTA cyclo [9. expressed -- the ** silsesquioxane polymer which has 5.1.13, 9.15, 15.17, and 13] OKUTA siloxane frame is offered. In addition, it is shown that the part expressed with the following formula (3) in a formula (1) includes three kinds of integrated states shown in following the (4) type.

[Formula 3]



[Formula 4]



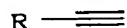
Moreover, having combined the part expressed with the following formula (5) in said general formula (1) with the hydrosilyl radical and addition target in PCOSI from which no permuting [which is expressed with said formula (2)] or mono-permutation acetylenic group RC**C differs is shown.

[Formula 5]



[0009] No permuting or mono-permutation acetylene used in this invention is a compound expressed with the following general formula (2).

[Formula 2]

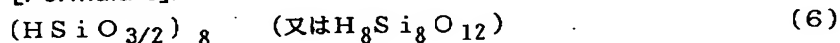


(2)

R expresses the organic radical or the organic silicon radical of the monovalence which may have hydrogen and a substituent among the above and a formula. As an example of R, organic silicon radicals, such as alkoxy carbonyl groups, such as permutation alkyl groups, such as alkyl groups, such as heterocycle radicals, such as aryl groups, such as hydrogen, a phenyl group, a tolyl group, an anisyl radical, and a naphthyl group, a pyridyl radical, and a thienyl group, a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, the third class butyl, and a hexyl group, and a methoxymethyl radical, and a methoxycarbonyl group, and a trimethylsilyl radical, can be raised. [0010] If no permuting [these] or mono-permutation acetylene is illustrated, an acetylene, phenylacetylene, ethynyl toluene, ethynyl anisole, ethynyl naphthalene, ethynyl pyridine, ethynyl thiophene, propyne, 1-butyne, 3-methyl-1-butyne, 3, and 3-dimethyl-1-butyne, 1-octyne, the methyl propargyl ether, acetylene carboxylic-acid methyl, trimethylsilyl acetylene, etc. can be raised.

[0011] In this invention, the hydrosilylation polymerization reaction of no permuting [these] or the mono-permutation acetylene is carried out with PCOSI, and the ** silsesquioxane polymer which has a PCOSI frame is compounded.

[0012] Said PCOSI used as a raw material component by this invention is a formula [Formula 6].



It comes out, and -O-association exists between the two Si and Si, it is the polysiloxane compound of the cyclic structure expressed, and eight SiH association exists [three oxygen atoms and one hydrogen atom combine with each Si, and] in a molecule. If the hydrosilylation reaction of the acetylene compound shown by this PCOSI and formula (2) is carried out, it will become the polymer which has thermal resistance and solvent fusibility. That is, the polymer of this invention is a solid-state-like polymer which is made to carry out the hydrosilylation polymerization of no permuting or mono-permutation acetylene of PCOSI and said formula (2) by the mole ratio of 2:1-1:4, and is obtained, and is a polymer which has thermal resistance and fusibility and is expressed with said general formula (1).

[0013] A platinum content catalyst is used for a hydrosilylation polymerization reaction. As a platinum content catalyst, what is conventionally used for the hydrosilylation reaction can be used. If this is illustrated, a platinum divinyl siloxane, a platinum annular vinyl methyl siloxane, tris (JIBEN zylidene acetone) 2 platinum, chloroplatinic acid, screw (ethylene) tetra-chloro 2 platinum, cyclo-octadiene dichloro platinum, screw (cyclo-octadiene) platinum, screw (dimethylphenyl phosphine) dichloro platinum, tetrakis (triphenyl phosphine) platinum, platinum carbon, etc. will be raised.

[0014] In a hydrosilylation polymerization reaction, the various solvents usually used for this reaction can be used. If this is illustrated, toluene, benzene, a hexane, the ether, etc. can be raised.

[0015] Although a hydrosilylation polymerization reaction can be carried out at various temperature from 0 degree C to the boiling point of a solvent, it can be performed at a room temperature, without especially heating or cooling. As it is, although after a reaction can create

the cast film etc. as a polymer solution, with reprecipitation, a gel filtration column, a GPC column, etc., it can isolate preparatively and it can also be used.

[0016] the ratio with PCOSI, no permuting, or mono-permutation acetylene in said hydrosilylation polymerization reaction — yield and a soluble viewpoint to a mole ratio — 2:1–1:4 — the range of 1.5:1–1:3 is preferably desirable.

[0017] The ** silsesquioxane polymer which has the PCOSI frame expressed with said general formula (1) by the aforementioned hydrosilylation polymerization reaction is obtained. although the polymerization degree n of this polymer is two or more — usually — 5–20,000 — it is 10–10,000 preferably.

[0018]

[Example] Although an example is shown below and the mode of this invention is clarified, this invention is not limited to the following examples from the first.

[0019] Example 1 PCOSI 200mg (0.46mmol) and phenylacetylene 98mg (0.96mmol) were dissolved in toluene 100ml, and the xylene solution (Huels PC 072) of a platinum divinyl siloxane was 20microl Added, and was agitated for three days at the room temperature. When some solutions were extracted and GPC analysis was carried out, Mw=15,000 (Mn=11,000) was made into the main peak and the profile which lengthens the skirt to a monomer field was obtained. When the solution was isolated preparatively in the GPC column, 121mg [a formula (1) and R= phenyl] (41%) of polymers was obtained.

[0020]

Elemental analysis : C and 31.1%;H, 3.2% ¹H NMR(C₆D₆): 0.4–2(br), 2.1–3.2 (br), 3.5–5.1 (br), 5.7–6.3 (br), — 6.7–7.6 (m) ppm. ²⁹Si NMR(C₆D₆): –66– –68 (m) and –70– –72 (m) and –77– –79 (m) and –83– –85 (m) ppm.

[0021] TGA of this thing was measured. The heat weight loss at the time of heating to 982 degrees C by 10 degrees C / min was 5.0% under nitrogen–gas–atmosphere mind. Even when it heated similarly under an air ambient atmosphere, 73.7% remained and Td₅ amounted to 548 degrees C. Moreover, in DSC to 500 degrees C, change believed to be a glass transition point was not checked clearly.

[0022] As a result of setting example 2 PCOSI to 100mg (0.23mmol) and phenylacetylene 24mg (0.24mmol), and setting the xylene solution (Huels PC 072) of 25ml and a platinum divinyl siloxane to 10microl for toluene and also reacting like an example 1, the polymer [a formula (1) and R= phenyl] was obtained 5%.

[0023] Set trimethylsilyl acetylene to 98mg (1.00mmol) for example 3 PCOSI instead of 212mg (0.50mmol) and phenylacetylene, and toluene was set to 50ml, and also it reacted like the example 1, and 212mg [a formula (1) and R= trimethylsilyl] of polymers of Mw=13,100 (Mn=3,600) was obtained. In this polymer, the ratio of the part of the trimethylsilyl acetylene origin to the part of the PCOSI origin for which it asked from the proton intensity ratio of that ¹H NMR was 1.94.

¹H NMR(C₆D₆): – 0.2–1.4 (m), 4.2–4.9 (m), and 6.3 – 7.5(m) ppm. ²⁹Si NMR(C₆D₆): — 7–3 (m), –5.9 (m), and –64– –68 (m), and –81 – –83(m) ppm. — TGA of this thing was measured. The heat weight loss at the time of heating to 983 degrees C by 10 degrees C / min was 9.8% under nitrogen–gas–atmosphere mind, and Td₅ was 550 degrees C. Even when it heated similarly under an air ambient atmosphere, 84.1% remained and Td₅ was 452 degrees C.

[0024] 1–octyne was set to 110mg (1.00mmol) instead of example 4 trimethylsilyl acetylene, and also it reacted like the example 3, and 88mg [a formula (1) and R= hexyl] of polymers of Mw=6,300 (Mn=4,900) was obtained. In this polymer, the ratio of the part of 1–octyne origin to

the part of the PCOSI origin for which it asked from the proton intensity ratio of that ^1H NMR was 1.96.

^1H NMR(C_6D_6): — 0.5–2.5 (m), 4.2–4.9 (m), and 5.3 – 6.8(m) ppm. ^{29}Si NMR(C_6D_6): –65– –68 (m), and –83 – –85(m) ppm. — TGA of this thing was measured. The heat weight loss at the time of heating to 982 degrees C by 10 degrees C / min was 17.9% under nitrogen–gas–atmosphere mind, and Td5 was 475 degrees C. Even when it heated similarly under an air ambient atmosphere, 74.5% remained and Td5 was 346 degrees C.

[0025] Set trimethylsilyl acetylene to 49mg (0.50mmol) for example 5PCOSI instead of 212mg (0.50mmol) and phenylacetylene, and toluene was set to 50ml, and also it reacted like the example 2, and 183mg [a formula (1) and R= trimethylsilyl] of polymers of $M_w=3,800$ ($M_n=1,550$) was obtained. The ratio of the part of the trimethylsilyl acetylene origin to the part of the PCOSI origin for which it asked from the proton intensity ratio of ^1H NMR was 1.19.

^1H NMR(C_6D_6): — 0.2–1.4 (m), and 4.2 – 4.9(m) ppm. ^{29}Si NMR(C_6D_6): — 7–3 (m), and –63– –68 (m), and –81 – –83(m) ppm. — TGA of this thing was measured. The heat weight loss at the time of heating to 984 degrees C by 10 degrees C / min was 9.0% under nitrogen–gas–atmosphere mind, and Td5 was 484 degrees C.

[0026] 1-octyne was set to 55mg (0.50mmol) instead of example 6 trimethylsilyl acetylene, and also it reacted like the example 5, and 92mg [a formula (1) and R= hexyl] of polymers of $M_w=7,300$ ($M_n=4,600$) was obtained. The ratio of the part of 1-octyne origin to the part of the PCOSI origin for which it asked from the proton intensity ratio of ^1H NMR was 1.37.

^1H NMR(C_6D_6): — 0.5–2.5 (m), 4.2–4.9 (m), and 5.3 – 6.5(m) ppm. ^{29}Si NMR(C_6D_6): –64– –68 (m), and –83 – –85(m) ppm. — TGA of this thing was measured. The heat weight loss at the time of heating to 982 degrees C by 10 degrees C / min was 13.0% under nitrogen–gas–atmosphere mind, and Td5 was 479 degrees C. Even when it heated similarly under an air ambient atmosphere, 83.1% remained and Td5 was 396 degrees C.

[0027]

[Effect of the Invention] By this invention, it is meltable to the usual organic solvent, and a new ** silsesquioxane polymer with high thermal resistance is offered.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-296044

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/12	NUG		C 0 8 G 77/12	NUG
C 0 7 F 7/21			C 0 7 F 7/21	
C 0 8 G 77/04	NUA		C 0 8 G 77/04	NUA

審査請求 有 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-52662

(22) 出願日 平成9年(1997)3月7日

(31) 優先権主張番号 特願平8-80841

(32) 優先日 平8(1996)3月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 小林 敏明

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(72) 発明者 林 輝幸

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(72) 発明者 田中 正人

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(74) 指定代理人 工業技術院物質工学工業技術研究所長

(54) 【発明の名称】 新規含シルセスキオキサンポリマーとその製造法および耐熱性素材

(57) 【要約】

【課題】 オクタキス（シルセスキオキサン）の骨格を持ちながら、溶媒に可溶でしかも耐熱性の高いポリマーを提供する。

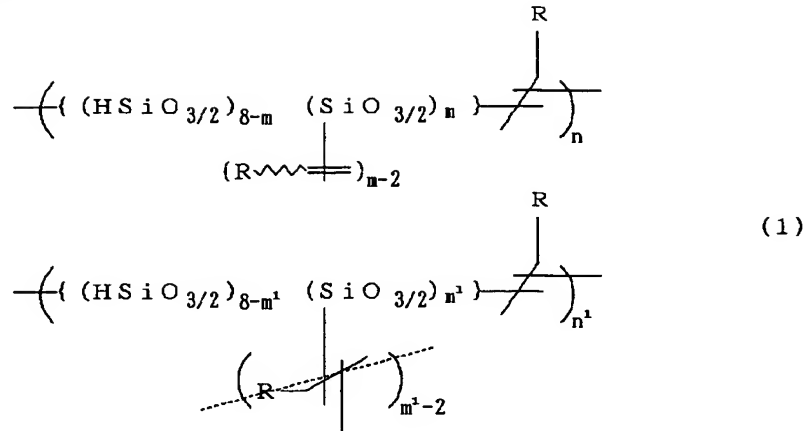
【解決手段】 ペンタシクロ〔9. 5. 1. 1^{3,9}. 1^{5,11}. 1^{7,13}〕オクタシロキサンと無置換またはモノ置換アセチレンをヒドロシリル化重合することにより得られた、シルセスキオキサン構造を有しながら、溶媒に可溶で、耐熱性の高い含ケイ素ポリマー。

【特許請求の範囲】

*【化1】

【請求項1】 一般式(1)

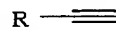
*



(式中、Rは水素、置換基を有していても良い一価の有機基または有機ケイ素基を表し、mおよびm¹は2、3、4または5を、nおよびn¹はゼロまたは正の整数でそれらのうちの少なくとも1つは2以上の整数を表す)で表されるペンタシクロ〔9.5.1.1^{3,9}.1

※^{5,11}.1^{7,11}〕オクタシロキサン骨格を有する含シルセスキオキサンポリマー。

【請求項2】 ペンタシクロ〔9.5.1.1^{3,9}.1^{5,11}.1^{7,11}〕オクタシロキサンと一般式(2)

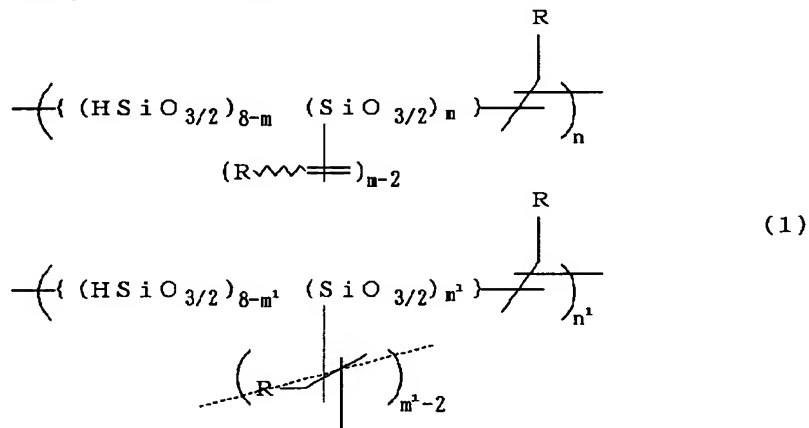


(2)

(式中、Rは水素、置換基を有していても良い一価の有機基または有機ケイ素基を表す)で表される無置換またはモノ置換アセチレンとを、2:1~1:4のモル比

★で、白金含有触媒の存在下でヒドロシリル化重合させることによる、一般式(1)

★【化1】

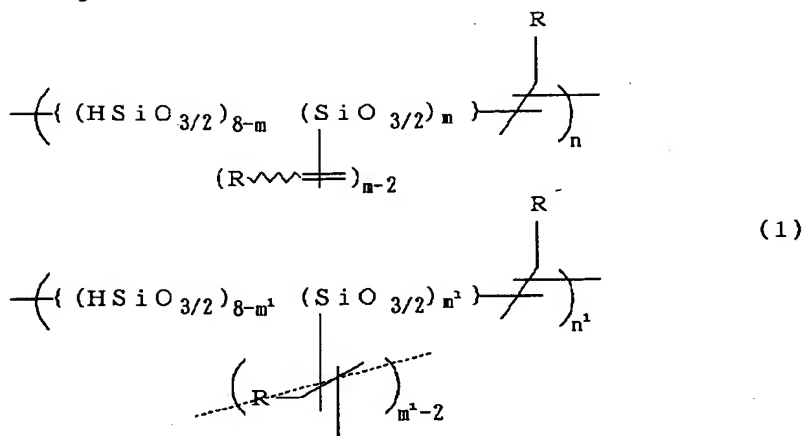


(式中、Rは水素、置換基を有していても良い一価の有機基または有機ケイ素基を表し、mおよびm¹は2、3、4または5を、nおよびn¹はゼロまたは正の整数でそれらのうちの少なくとも1つは2以上の整数を表す)で表されるペンタシクロ〔9.5.1.1^{3,9}.1

※^{5,11}.1^{7,11}〕オクタシロキサン骨格を有する含シルセスキオキサンポリマーの製造法。

40 【請求項3】 一般式(1)

【化1】



(式中、Rは水素、置換基を有していても良い一価の有機基または有機ケイ素基を表し、mおよびm¹は2、3、4または5を、nおよびn¹はゼロまたは正の整数でそれらのうちの少なくとも1つは2以上の整数を表す)で表されるペンタシクロ〔9.5.1.1^{3,9}.1^{5,11}.1^{7,13}〕オクタシロキサン骨格を有する含シルセスキオキサンポリマーからなる耐熱性素材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性の含ケイ素ポリマー、なかでも、ケイ素の関わる結合の多くがSi-O結合であるシリコン型の含ケイ素樹脂となるポリマーとその製造法および耐熱性素材に関するものである。耐熱性のシリコン型の含ケイ素樹脂は、シリコンレジンといわれるものがその代表例であって、各種の皮膜形成材料や各種粉末のバインダー、封止材、電気絶縁材等に用いられるものである。

【0002】

【従来の技術】シリコンレジンとは、3官能性のトリクロロシランと4官能性のテトラクロロシランの加水分解によって得られるもので、反応の進行とともに、不溶性になるため、その使用には自ずと制限があった。

【0003】これに対し、3官能性のモノマーだけからなるラダーシリコンは、各種の溶媒に可溶である上、耐熱性、力学強度等が極めて高く、注目を集めている。しかしながら、このものは、ケイ素上に残る最後の置換基を変えることができるのみであり、構造の上では、それ以上の改良が望めない。

【0004】一方、3官能性のモノマーは、特定の条件の下で立方体型の8量体を形成する。このオクタキス(シルセスキオキサン)のケイ素上の残りの置換基を官能性のヒドリド基とすると、さらに反応させることが可能である。また、4官能性のモノマーや、ケイ酸から

も、ヒドロキシ陰イオンを持つ立方体型の8量体を得ることができる。これをクロロシランと反応させたり、ヒドロシロキシ基に変えて、さらに反応させることも可能である。従来、ジェン等とのヒドロシリル化重合や、ジクロロシラン等の2官能性シランとの縮重合で結んだポリマーが報告されているが、いずれも不溶不融のポリマーとなっている。

【0005】さらに、縮合が不完全なため立方体が崩れた形を有しているシルセスキオキサンのジオールが知られており、ジクロロシランと縮合させることにより可溶性のポリマーが合成されている。しかし、この系統のシルセスキオキサンは、ケイ素上の置換基がシクロヘキシル基のものに限定されており、耐熱性の点でも不利な、特殊例にすぎない。

【0006】

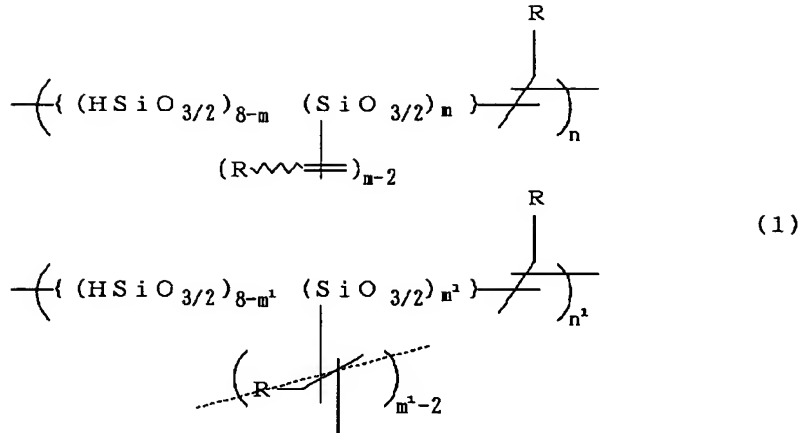
【発明が解決しようとする課題】本発明は、オクタキス(シルセスキオキサン)の骨格を持ちながら、上述のようなシリコンレジンや、従来知られているシルセスキオキサンポリマーのように不溶にはならず、溶媒に可溶でしかも耐熱性の高いポリマーを提供することをその課題とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために、鋭意検討した結果、ペンタシクロ〔9.5.1.1^{3,9}.1^{5,11}.1^{7,13}〕オクタシロキサン(以下、単にPCOS Iと略記する)と無置換またはモノ置換アセチレンをヒドロシリル化重合することにより、シルセスキオキサン構造を有しながら、溶媒に可溶で、耐熱性の高い含ケイ素ポリマーが得られることを見いだした。この事実に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明によれば、一般式(1)

【化1】



(式中、Rは水素、置換基を有していても良い一価の有機基または有機ケイ素基を表し、mおよびm¹は2、3、4または5を、nおよびn¹はゼロまたは正の整数でそれらのうちの少なくとも1つは2以上の整数を表す)で表されるペンタシクロ〔9. 5. 1. 1^{3,9}. 1 *

*^{3,11}. 1^{7,13}〕オクタシロキサン骨格を有する含シルセスキオキサンポリマーが提供される。なお、式(1)中における下記式(3)で表される部分は、下記(4)式に示す3通りの結合状態を包含することを示す。【化3】



【化4】



また、前記一般式(1)における下記式(5)で表される部分は、前記式(2)で表される無置換またはモノ置換アセチレン基R-C≡Cが異なるPCOSI内のヒドロ※30

※シリル基と付加的に結合していることを示す。【化5】



【0009】本発明において用いられる無置換またはモノ置換アセチレンは、下記一般式(2)で表わされる化★

★化合物である。【化2】



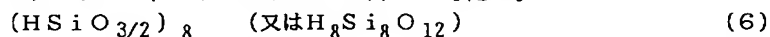
前記、式中、Rは水素、置換基を有していても良い一価の有機基または有機ケイ素基を表す。Rの具体例としては、水素、フェニル基、トリル基、アニシル基、ナフチル基等のアリール基、ピリジル基、チエニル基等の複素環基、メチル基、エチル基、イソプロピル基、三級ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシメチル基等の置換アルキル基、メトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、トリメチルシリル基等の有機ケイ素基をあげることができる。

【0010】これらの無置換またはモノ置換アセチレンを例示すれば、アセチレン、フェニルアセチレン、エチニルトルエン、エチルアニソール、エチルナフタレ☆

☆ン、エチニルピリジン、エチニルチオフェン、プロピン、1-ブチン、3-メチル-1-ブチン、3,3-ジメチル-1-ブチン、1-オクテン、メチルプロパルギルエーテル、アセチレンカルボン酸メチル、トリメチルシリルアセチレン等をあげることができる。

【0011】本発明においては、これらの無置換またはモノ置換アセチレンを、PCOSIとヒドロシリル化重合反応させて、PCOSI骨格を有する含シルセスキオキサンポリマーを合成する。

【0012】本発明で原料成分として用いる前記PCOSIは、式【化6】



で表わされる環状構造のポリシロキサン化合物であり、その2つのSiとSiとの間には-O-結合が存在し、

各Siには3つの酸素原子と1つの水素原子が結合し、分子中には8個のSi-H結合が存在する。このPCOS

1と式(2)で示されるアセチレン化合物とをヒドロシリル化反応させると、耐熱性及び溶媒可溶性を有するポリマーとなる。即ち、本発明のポリマーは、PCOS Iと前記式(2)の無置換またはモノ置換アセチレンとを2:1~1:4のモル比でヒドロシリル化重合させて得られる固体状ポリマーであって、耐熱性及び可溶性を有するものであり、前記一般式(1)で表されるポリマーである。

【0013】ヒドロシリル化重合反応には、白金含有触媒を用いる。白金含有触媒としては、従来ヒドロシリル化反応に用いられているものを用いることができる。これを例示すれば、白金ジビニルシロキサン、白金環状ビニルメチルシロキサン、トリス(ジベンジリデンアセトン)二白金、塩化白金酸、ビス(エチレン)テトラクロロ二白金、シクロオクタジエンジクロロ白金、ビス(シクロオクタジエン)白金、ビス(ジメチルフェニルホスフィン)ジクロロ白金、テトラキス(トリフェニルホスフィン)白金、白金カーボン等があげられる。

【0014】ヒドロシリル化重合反応においては、この反応に通常用いられる種々の溶媒を用いることができる。これを例示すれば、トルエン、ベンゼン、ヘキサン、エーテル等をあげることができる。

【0015】ヒドロシリル化重合反応は、0℃から溶媒の沸点まで種々の温度で実施できるが、特に加熱または冷却することなく、室温で行うことができる。反応後は、そのまま、ポリマー溶液としてキャスト膜等を作成することができるが、再沈、ゲル濾過カラム、GPCカラム等によって分取して用いることもできる。

【0016】前記ヒドロシリル化重合反応におけるPCOS Iと無置換またはモノ置換アセチレンとの比率は、収率および溶解性の観点から、モル比で2:1~1:4、好ましくは1.5:1~1:3の範囲が望ましい。

【0017】前記のヒドロシリル化重合反応により、前記一般式(1)で表わされるPCOS I骨格を有する含シルセスキオキサンポリマーが得られる。このポリマーの重合度nは2以上であるが、通常、5~20,000、好ましくは10~10,000である。

【0018】

【実施例】以下に実施例を示して、本発明の態様を明らかにするが、本発明は、もとより以下の実施例に限定されるものではない。

【0019】実施例1

PCOS I 200mg (0.46mmol)、フェニルアセチレン98mg (0.96mmol)をトルエン100mlに溶解し、白金ジビニルシロキサンのキシレン溶液(ヒュルスPC072)を20μl加え、室温で3日間かくはんした。一部の溶液を採取して、GPC分析すると、 $M_w=15,000$ ($M_n=11,000$)を主ピークとし、モノマー領域まで裾を引くプロファイルが得られた。溶液をGPCカラムで分取すると、ポリマー[式(1)、R=フェニル]が121mg (41%)得られ

た。

【0020】

元素分析:C, 31.1%; H, 3.2%

^1HMR (C_6D_6): 0.4~2(br), 2.1~3.2(br), 3.5~5.1(br), 5.7~6.3(br), 6.7~7.6(m) ppm.

$^{29}\text{SiMR}$ (C_6D_6): -66~-68(m), -70~-72(m), -77~-79(m), -83~-85(m) ppm.

【0021】このもののTGAを測定した。窒素雰囲気下、10℃/minで982℃まで加熱した場合の熱重量損失は、5.0%であった。空気雰囲気下で同様に加熱した場合でも、73.7%が残存し、 T_d は548℃に達した。また、500℃までのDSCでは、ガラス転移点と見られる変化は、はっきりとは確認されなかった。

【0022】実施例2

PCOS Iを100mg (0.23mmol)、フェニルアセチレン24mg (0.24mmol)、トルエンを25ml、白金ジビニルシロキサンのキシレン溶液(ヒュルスPC072)を10μlとしたほかは、実施例1と同様に反応を行った結果、ポリマー[式(1)、R=フェニル]が5%得られた。

【0023】実施例3

PCOS Iを212mg (0.50mmol)、フェニルアセチレンの代わりにトリメチルシリルアセチレンを98mg (1.00mmol)とし、トルエンを50mlとしたほかは、実施例1と同様に反応を行い、 $M_w=13,100$ ($M_n=3,600$)のポリマー[式(1)、R=トリメチルシリル]が212mg得られた。このポリマーにおいて、その ^1HMR のプロトン強度比から求めたPCOS I由来の部分に対するトリメチルシリルアセチレン由来の部分の比は1.94であった。

^1HMR (C_6D_6): -0.2~1.4(m), 4.2~4.9(m), 6.3~7.5(m) ppm.

$^{29}\text{SiMR}$ (C_6D_6): 7~3(m), -5.9(m), -64~-68(m), -81~-83(m) ppm.

このもののTGAを測定した。窒素雰囲気下、10℃/minで983℃まで加熱した場合の熱重量損失は、9.8%、 T_d は550℃であった。空気雰囲気下で同様に加熱した場合でも、84.1%が残存し、 T_d は452℃であった。

【0024】実施例4

トリメチルシリルアセチレンの代わりに1-オクチンを110mg (1.00mmol)としたほかは、実施例3と同様に反応を行い、 $M_w=6,300$ ($M_n=4,900$)のポリマー[式(1)、R=ヘキシル]が88mg得られた。このポリマーにおいて、その ^1HMR のプロトン強度比から求めたPCOS I由来の部分に対する1-オクチン由来の部分の比は1.96であった。

^1HMR (C_6D_6): 0.5~2.5(m), 4.2~4.9(m), 5.3~6.8(m) ppm.

$^{29}\text{SiMR}$ (C_6D_6): -65~-68(m), -83~-85(m) ppm.

このもののTGAを測定した。窒素雰囲気下、10℃/minで982℃まで加熱した場合の熱重量損失は、17.9%、 T_d は475℃であった。空気雰囲気下で同様に加熱した場合

でも、74.5%が残存し、 T_d は346°Cであった。

【0025】実施例5

PCOS Iを212mg (0.50mmol)、フェニルアセチレンの代わりにトリメチルシリルアセチレンを49mg (0.50mmol)とし、トルエンを50mlとしたほかは、実施例2と同様に反応を行い、 $M_w=3,800$ ($M_n=1,550$)のポリマー〔式(1)、 R =トリメチルシリル〕が183mg得られた。 1H NMRのプロトン強度比から求めたPCOS I由来の部分に対するトリメチルシリルアセチレン由来の部分の比は1.19であった。

1H NMR (C_6D_6): 0.2~1.4(m), 4.2~4.9(m)ppm.

^{29}Si NMR (C_6D_6): 7~3(m), -63~-68(m), -81~-83(m)ppm.

このもののTGAを測定した。窒素雰囲気下、10°C/minで984°Cまで加熱した場合の熱重量損失は、9.0%、 T_d は484°Cであった。

【0026】実施例6

トリメチルシリルアセチレンの代わりに1-オクチンを55mg (0.50mmol)としたほかは、実施例5と同様に反応を行い、 $M_w=7,300$ ($M_n=4,600$)のポリマー〔式(1)、 R =ヘキシル〕が92mg得られた。 1H NMRのプロトン強度比から求めたPCOS I由来の部分に対する1-オクチン由来の部分の比は1.37であった。

1H NMR (C_6D_6): 0.5~2.5(m), 4.2~4.9(m), 5.3~6.5(m)ppm.

^{29}Si NMR (C_6D_6): -64~-68(m), -83~-85(m)ppm.

10 このもののTGAを測定した。窒素雰囲気下、10°C/minで982°Cまで加熱した場合の熱重量損失は、13.0%、 T_d は479°Cであった。空気雰囲気下で同様に加熱した場合でも、83.1%が残存し、 T_d は396°Cであった。

【0027】

【発明の効果】本発明によって、通常の有機溶媒に可溶で、耐熱性が高い新規含シルセスキオキサンポリマーが提供される。